



特 許 願

昭和48年5月25日

(2,000円)

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

新規電子写真用現像剤

2. 発明者

住 所 大阪府枚方市香里ヶ丘8丁目30番地
氏 名 堀 田 晴 司 (ほか3名)

3. 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目5番地
名 称 (209)住友化学工業株式会社
代表者 長谷川 周 重

4. 代理人

住 所 大阪市東区北浜5丁目5番地
住友化学工業株式会社内
氏 名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男
住友化学工業株式会社(特許部) TEL 282-7097

明 細 書

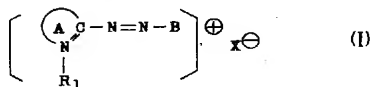
1. 発明の名称

新規電子写真用現像剤

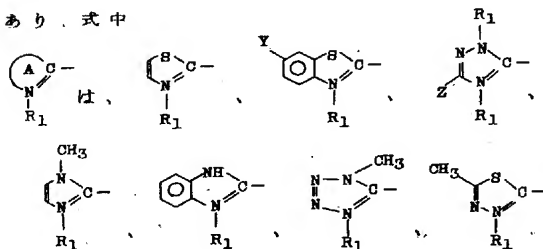
2. 特許請求の範囲

重量百分率で一般式(I)で表わされるカチオン染料／～99％、一般式(II)で表わされるキサンテン系染料99～／％よりなる二種の塩基性染料の混合レーキ顔料を着色剤成分として含有することを特徴とする新規電子写真用現像剤。

ただし、一般式(I)は



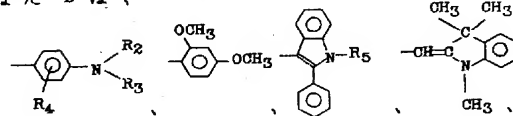
であり、式中



を表わし、 R_1 は低級アルキル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$ を

表わす。ただしYはハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、 $\text{CH}_3\text{CONH}-$ または $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-$ を表わし、Zは水素原子、 $-\text{COOH}$ を表わす。

また-Bは、



を表わす。ただし R_2 、 R_3 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、置換フェニル基、アラルキル基、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ 、シクロアルキル基を、 R_4 、 R_5 は、水素原子、低級アルキル

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-10638

④公開日 昭50.(1975) 2. 3

②特願昭 48-58982

②出願日 昭48.(1973) 5. 25

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

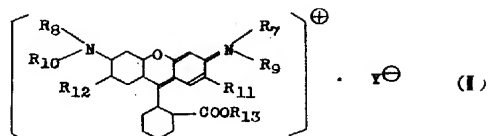
6715 46
7142 47

103 K112
240000

基を、 R_8 はメトキシ基、エトキシ基、ニトロ基を表わす。

X^\ominus は無色のアニオンを表わす。

また一般式(I)は、



(式中、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は水素原子または低級アルキル基、 R_9 および R_{10} は低級アルキル基を表わし、 X^\ominus は無色のアニオンを表わす。)

である。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用新規現像剤に関するものである。

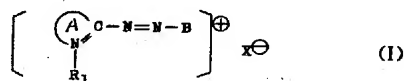
周知のように電子写真法には様々のタイプのものが開発されているが、その基本的なプロセスは、適当な支持体上に設けた光導電層にコロ

ものではなかった。

これらの顔料を使用した場合、その製造時のロットにより帯電特性が著しく変化するのが常であり、また、トナーの保存中にも経時変化がはなはだしく、粒子が凝集して沈殿したり、あるいは著しく画像濃度が下がったりする欠点があったりして、一定の安定した画像が得にくかったのである。

しかるに本発明による現像剤は、上記の欠点をことごとく改良したものである。すなわち本発明は、一般式(I)で表わされるカチオン染料／～％、一般式(II)で表わされるキサンテン系染料％～／％よりなる二種の塩基性染料の混合レーキ顔料を着色剤成分として含有することを特徴とする電子写真用現像剤に関するものである。

ただし、一般式(I)は、

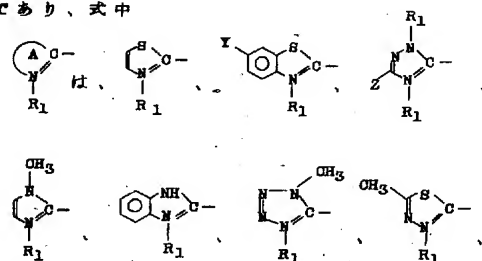


ナ放電を施し、一様に帯電させた後、像露光を行ない静電潜像を得、これを現像剤により可視像として後、場合により適当な定着処理を施すことよりなる。

本発明はこのプロセスの中での現像剤特に液体现像剤に関するものである。

従来、例えば特公昭39-10197号公報等には赤色現像剤としてバラレッド、トルイジンレッドまたはリトルレッド等のアゾ系顔料あるいはブリルファストローズレッド(C.I. Pigment Red 8 /)またはブリルファストゲラニウム(C.I. Pigment Red 8 2)等のローダミン系染料のりんタングステンモリブデン酸レーキ顔料等の使用が知られており、また黄色現像剤として、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー等のアゾ顔料の使用例があり、青色現像剤としてはヘリオゲンブルー(フタロシアニンブルー)が知られているが、これらの顔料を使用した場合、ベタ部よりの画像流れが多いあるいは最高プリント濃度が低い等の欠点があるために満足できる

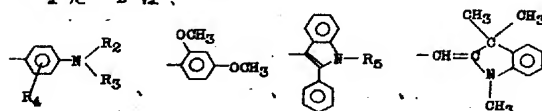
であり、式中



を表わし R_1 は低級アルキル基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OONH}_2$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CONHO}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ を表

わす。 Y はハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、 $\text{CH}_3\text{CONH}-$ または $\text{CH}_3\text{COO}-$ を表わし、 Z は水素原子、 $-\text{COOH}$ を表わす。

また $-B$ は、

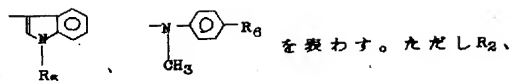


の公知技術による現像剤とを比較すれば以下のようである。

| サンプル | ベタ部よりの画像流れ | 最高画像濃度 | エッジ効果 |
|--|------------|--------|-------|
| 公知品ローダミンのりんタングステンモリブデン酸レーキ (C. I. Pigment Red 5/) | 多い | 1.2 | あり |
| 本発明品 参考例 1 | ない | 1.7 | なし |
| 本発明品 参考例 2 | ほとんどない | 1.6 | なし |

このように本発明による現像剤は、今まで最も困っていた問題、特にカラー現像の場合に常にトラブルの原因であった画像の流れ現象が著しく改良されたものである。

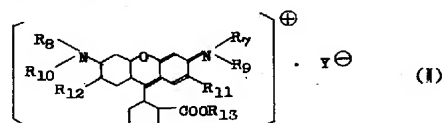
本発明に好適な一般式(I)で示されるカチオン染料としては例えば次のものが挙げられる。染料構造とそれをりんタングステンモリブデン酸レーキ顔料としたときの色相を示す。



R_3 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、置換フェニル基、アラルキル基、 $-C_2H_4OH$ 、 $-O_2H_4CO$ 、 $-O_2H_4ON$ 、シクロアルキル基を、 R_4 、 R_5 は水素原子、低級アルキル基を、 R_3 はメトキシ基、エトキシ基、ニトロ基を表わす。

Y^{\ominus} は無色のアニオンを表わす。

また一般式(II)は

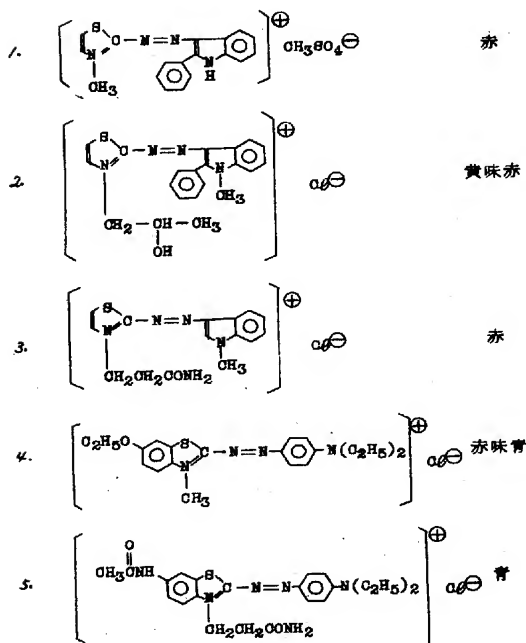


(式中、 R_7 、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は水素原子または低級アルキル基、 R_9 および R_{10} は低級アルキル基を表わし、 Y^{\ominus} は無色のアニオンを表わす。)

さらに具体的に本発明による現像剤と今まで

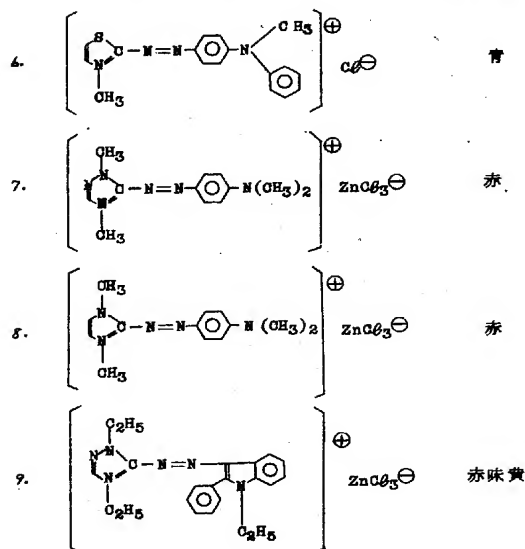
染料構造

りんタングステンモリブデン酸レーキの色相

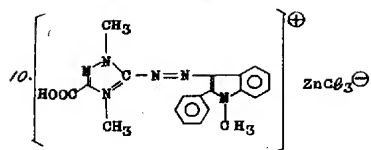


染料構造

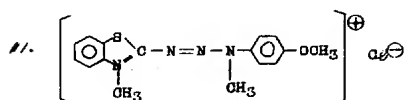
りんタングステンモリブデン酸レーキの色相



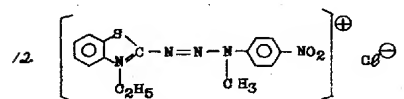
染料構造

りんタングステンモリ
ブデン酸レーキの色相

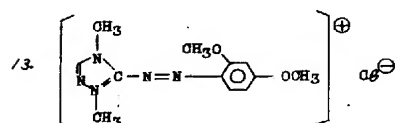
赤味黄



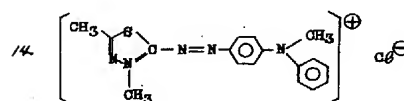
黄



黄

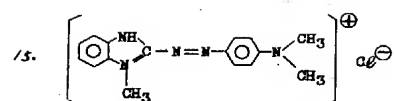


赤味黄

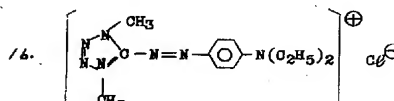


紫

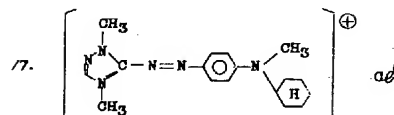
染料構造

りんタングステンモリ
ブデン酸レーキの色相

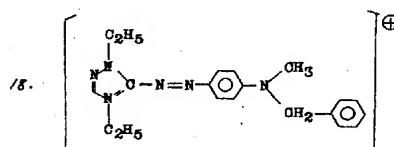
紫



赤

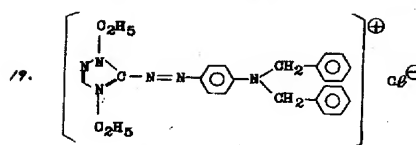


赤

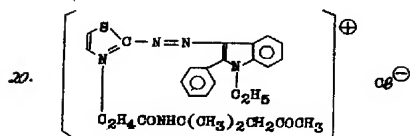


赤

染料構造

りんタングステンモリ
ブデン酸レーキの色相

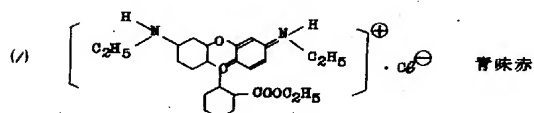
赤



赤

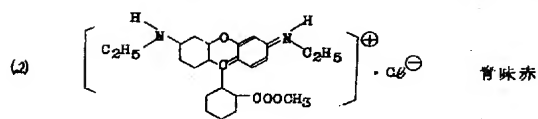
本発明に好適な一般式(II)で示されるキサンテン系染料としてはたとえば次のものをあげることができる。

染料構造

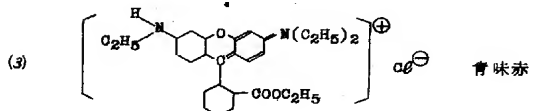
りんタングステンモリ
ブデン酸レーキの色相

青味赤

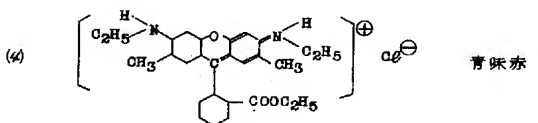
染料構造

りんタングステンモリ
ブデン酸レーキの色相

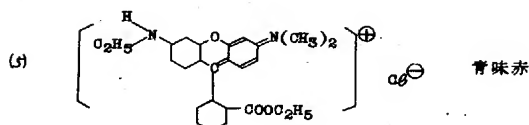
青味赤



青味赤



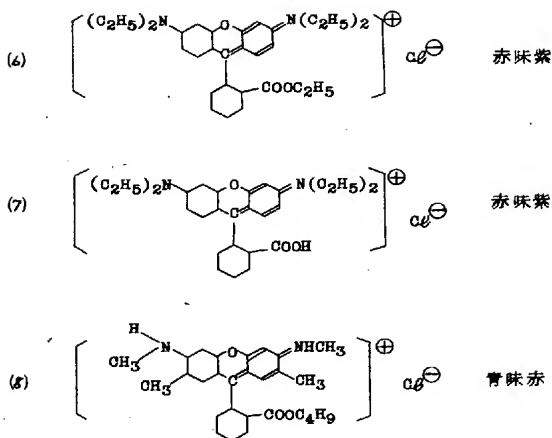
青味赤



青味赤

染料構造

りんタングステンモリブデン酸レーキの色相



一般式(I)および(II)における X^{\ominus} または Y^{\ominus} は一般の染料では Cl^{\ominus} であるが、 Br^{\ominus} 、 $H_2PO_4^{\ominus}$ 、 $OH_3BO_3^{\ominus}$ および $ZnCl_2^{\ominus}$ の他無色のアニオンであればよい。

レーキ化剤としては、例えば次のものを挙げることができる。

と割合を最適の状態に設定することにより、必要とする特性を有したレーキ顔料を得ることができる。

本発明は、かくして得られたレーキ顔料を高電気抵抗、好ましくは $10^9 \Omega \cdot cm$ 以上の体積抵抗率を有する液体中に分散せしめ、電荷制御剤あるいは分散剤等の添加剤を必要により添加し、樹脂状物またはワックス状の物質を加えた現像剤に関するものである。

レーキ顔料の分散方式はボールミル・ロールミルあるいはアトライター等通常の分散機器を用い分散化すればよく、顔料は乾燥顔料でも湿状顔料でもよく、いずれの場合も塗料あるいはインキなどを調製するときの通常方法がそのまま適用できる。

高電気抵抗を有する液体すなわち担体液体としては脂肪酸族または脂環族の炭化水素類あるいはハロゲン置換炭化水素類が挙げられ、具体的には、例えばシェルゾール7ノ(シェル石油社製)、アイソパールH、アイソパールR(いず

シリコモリブデン酸、りんモリブデン酸、りんタングステン酸、りんタングステンモリブデン酸等があげられる。

一般式(I)および(II)で示される染料をレーキ化するには公知の一般的方法が用いられる。すなわち、例えば一般式(I)および(II)の染料の酢酸水溶液に、りんタングステンモリブデン酸の水溶液を注入し、混合することにより、レーキを沈澱せしめ、分別、洗浄することにより得ることができる。

一般式(I)および(II)で示される染料のレーキ顔料は、各々単独にレーキ化して後、混合してもよいが、均一に混合させ、安定した品質の顔料を得るためには、レーキ化時に共沈させるのが望ましい。

一般式(I)と一般式(II)で示される染料との割合は、必要とする色調により適当に決定することができる。

一般式(I)で示される染料をすくなくとも、含有すれば効果が現れるのであり、染料の種類

れもエッソ社製)あるいはトリクロロトリフルオロエタンなどが用いられる。

電荷制御剤あるいは分散剤等の添加剤としては、ナフテン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の有機酸と多価金属との塩が挙げられ、例えばナフテン酸カルシウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸アルミニウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉄、オレイン酸コバルト、ステアリン酸アルミニウム等が挙げられる。

樹脂またはワックス状物としては、例えば油変性アルキッド樹脂、ロジン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノール樹脂、水素添加ロジンの多価アルコールエステル、ポリアクリルまたはポリメタクリルエステル樹脂、ポリ酢酸ビニルおよびポリステレン等が挙げられる。

本発明による現像剤は正の荷電を安定に保持し、負の静電潜像に適用すれば吸引現像が行われ、正の静電潜像に適用すれば反発現像が行

なわれる。

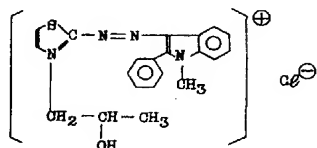
いずれにしても、画像流れがなく、階調再現性の優れた濃度の高い画像を与える。

以下に参考例と実施例により本発明方法を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

参考例 1

(1) 染料溶解

水 200 部および酢酸 0.2 部よりなる溶液に次式



であらわされるカチオン染料 0.44 部およびローダミン 6 G エキストラ (前掲の染料番号 (4)) 2.32 部を加え、55℃ に加熱して溶解する。

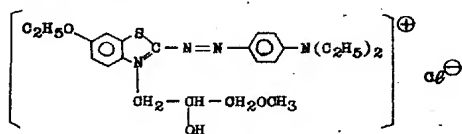
(2) 媒染剤調製

水 29 部にタングステン酸ソーダ 5.16

で参考例 1 と同様に処理すれば、黄味赤色レーキ顔料 5.4 部を得る。

参考例 3

参考例 1 において用いたカチオン染料のかわりに、次式



であらわされるカチオン染料 0.72 部を用いて参考例 1 と同様に処理すれば、青味赤色レーキ顔料 5.4 部を得る。

実施例 1

参考例 1 で調製した赤色レーキ顔料 20 部とロジン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂 50 部、あまに油ワニス 30 部、アイソパール G 320 部とをボールミルで 20 時間分散し、濃厚現像剤を調整した。かくして得た濃厚現像剤の 5 容量部を 500 容量部のアイソパール G で希釈し、これに 2% ステアリン酸ア

特開 昭 50-10638 (6)

部モリブデン酸ソーダ 2.67 部およびりん酸二ソーダ 0.87 部を加え、90℃ に加熱して溶解する。さらに塩酸 4.6 部を加え、90℃ でかきまぜて後 50~55℃ まで放冷する。

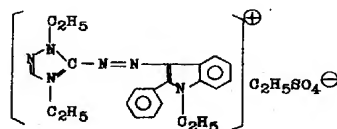
(3) レーキ化

ここで調製したりんタングステンモリブデン酸溶液を上記染料溶液に加え、50~55℃ でかきまぜて後 80℃ に昇温し、同温で 1 時間保温し、濾過して、水洗、乾燥する。

赤色レーキ顔料 5.1 部を得る。

参考例 2

参考例 1 において用いたカチオン染料のかわりに、次式



であらわされるカチオン染料 0.74 部を用い

ルミニウム液の 3 容量部を加え、電気的に負の静電潜像を持つ酸化亜鉛感光紙を現像したところ、濃度が高く、階調再現性が優れ、流れ (現像中および風乾中に画像から着色剤が尾を引く現象) のない良好な赤色画像を与えた。

10 日後も現像液は安定であり、沈殿は生ぜず、調製時と同様の濃い画像を与えた。

実施例 2

参考例 2 で調製した黄味赤色レーキ顔料 20 部と油変性アルキッド樹脂 80 部、アイソパール G 320 部とを 3 本ロールで十分に練肉分散させ濃厚現像剤を調製した。かくして得た濃厚現像剤の 5 容量部を 500 容量部のアイソパール G で希釈し、これに 2% ナフテン酸ジルコニウム液の 3 容量部を加え、電気的に負の静電潜像を持つ酸化亜鉛感光紙を現像したところ、濃度が高く、カブリも流れもない黄味赤色画像を得た。またくり返し現像を行なっても常に正像を与え、濃度も低下しな

かった。

実施例 3

参考例 3 で調製した青味赤色レーキ顔料 20 部とフェノール樹脂（タマノール 528、荒川林産品）と大豆油とを 230℃ で 1 時間重合したワニス 80 部と、アイソパール G 320 部とを 3 本ロールで十分に練肉分散させ、濃厚現像剤を調製した。かくして得た濃厚現像剤の 5 容量部を 500 容量部のアイソパール G で希釈し、これにナフテン酸ジルコニウム液の 3 容量部を加え、電気的に負の静電潜像を持つ酸化亜鉛感光紙を現像したところ、濃度が高く、カブリも流れもない青味赤色画像を得た。この希釈現像液で繰り返し現像を行なった結果も常に正像を与え、濃度の低下もなく安定な画像が得られた。

実施例 4

（3 色カラー現像の例）

酸化亜鉛感光紙（可視域全域に光感度を有するもの）を負に帯電せしめ、カラースライ

ド（ポジ）に青フィルターを組合せて露光し、オーラミンりんタングステンモリブデン酸レーキ顔料を用いて、実施例 3 と同様に調製された黄色現像剤で現像し、乾燥後次いで再び負に帯電せしめ、同スライドに緑フィルターを組合せて露光し、実施例 1 で調製された赤色現像剤で現像し、乾燥後最後に再び負に帯電せしめた後、同スライドに赤フィルターを組合せて露光し、フタロシアニン・ブルーを含む青色現像剤で現像したところ、画像特性、色再現性の優れたカラーポジ像が得られた。

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|----------|
| (1) 明 細 書 | 1 通 24 頁 |
| (2) 委 任 状 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 東京都練馬区立野町 2093

氏 名 河 原 比 等

住 所 大阪府茨木市桑田町 2 番 1 号

氏 名 小 関 文 夫

住 所 兵庫県宝塚市荒布 2 丁目 4 の 7

氏 名 八 羽 昌 雄

DERWENT-ACC-NO: 1975-61052W**DERWENT-WEEK:** 198109*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Electrophotographic developer contg. a
mixed lake colorant obtd. from a cationic azo
dye and a xanthene dye

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM IND KK[SUMO]**PATENT-FAMILY:**

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|---------------|------------------|-----------------|
| JP 50010638 A | February 3, 1975 | JA |
| JP 81004912 B | February 2, 1981 | JA |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---------------|------------------------|----------------|------------------|
| JP 50010638A | N/A | 1973JP-058982 | May 25, 1973 |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC DATE |
|-------------|--------------------|
| CIPP | C09B63/00 20060101 |
| CIPS | G03G9/09 20060101 |
| CIPS | G03G9/12 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 50010638 A

BASIC-ABSTRACT:

The developer contains as colorant a mixed lake obtained from a cationic azo dye 1-99 and xanthene dye 99-1%. Thus, Rhodamine 6G Extra 2.32 pts was dissolved together with the cationic azo dye. I: 0.44 pt in H₂O 200 and AcOH 0.2 pt. A soln. obtained by mixing H₂O 29, Na₂WO₄ 5.16, Na₂MoO₄ 2.67, and Na₂HPO₄ 0.87 pt at 90 degrees, and then heating further at 90 degrees with HCl 4.6 pts was added to the above dye soln. after coating to 50-55 degrees, then heated to 80 degrees, held at this temp. for 1 hr, filtered, washed, and and dried to give a red lake. The lake 20, a rosin-modified phenol-HCHO resin 50, linseed oil 30, and Isopar G 320 pts were ball milled. A 2% Al stearate soln. 3 vol. pts was added to the above dispersion 5 vol. pts, and dild. with Isopar G 500 vol. pts to give a liq. developer. When this developer was used to develop a negatively-charged latent image on a ZnO-bearing electrophotographic paper, an excellent red-coloured copy was obtained with good optical density and gradient reproducibility, and free of streaking.

TITLE-TERMS: ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOP CONTAIN
MIX LAKE COLOUR OBTAIN CATION AZO DYE
XANTHENE

DERWENT-CLASS: E21 G08 P84

CPI-CODES: E21-A05; E25-E; G06-G06;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M4 *01* Fragmentation
Code D601 D602 D711 E600 F431 F521
F522 F570 F710 F730 G100 H1 H141 H181
H182 H183 H2 H201 H202 H203 H211 H4
H401 H481 H482 H483 H484 H541 H542
H581 H582 H600 H608 H720 J111 J231
J341 J342 J371 J372 J373 J581 J582 K0
K530 L140 L199 L721 L722 M113 M116
M123 M126 M145 M146 M210 M231 M240
M260 M270 M281 M282 M283 M311 M313
M314 M321 M331 M332 M340 M341 M342
M343 M380 M391 M412 M510 M511 M512
M513 M521 M530 M531 M532 M540 M782
Q339 Q346 Q348 R021 R022 R023 R024
W003 W030 W124 W125 W132 W323 W336

Chemical Indexing M4 *02* Fragmentation
Code C108 D210 G100 H1 H100 H101 H102
H103 H142 H143 J2 J231 K0 L730 L750
M113 M123 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M270
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
M315 M316 M320 M412 M511 M520 M531
M540 M782 Q339 Q346 Q348 R021 R022
R023 R024 W003 W030 W323 W336

Chemical Indexing M4 *03* Fragmentation
Code D000 D011 D012 D013 D014 D015
D016 D021 D022 D023 D024 D025 D026
D030 D601 D602 D711 E600 F000 F010
F011 F012 F013 F014 F015 F016 F017 F018
F431 F521 F522 F570 F710 F730 G000
G001 G010 G011 G012 G013 G014 G015
G016 G017 G018 G019 G100 H1 H100 H101
H102 H103 H141 H181 H182 H183 H2 H201
H202 H203 H211 H4 H401 H402 H403 H404

H481 H482 H483 H484 H541 H542 H581
 H582 H600 H607 H608 H621 H622 H623
 H641 H642 H643 H661 H662 H663 H689
 H712 H720 J011 J012 J013 J014 J111 J231
 J341 J342 J371 J372 J373 J581 J582 K0
 K530 K531 K532 K533 K534 L140 L141
 L142 L143 L144 L145 L199 L560 L610 L640
 L721 L722 M113 M116 M123 M126 M145
 M146 M210 M231 M240 M260 M270 M281
 M282 M283 M311 M313 M314 M321 M331
 M332 M340 M341 M342 M343 M380 M391
 M412 M510 M511 M512 M513 M521 M530
 M531 M532 M540 M782 Q339 Q344 Q346
 Q348 R021 R022 R023 R024 W003 W030
 W124 W125 W132 W321 W323 W324 W333
 W336 W339 W420 W530

Chemical Indexing M4 *04* Fragmentation
 Code C108 D000 D011 D012 D013 D014
 D015 D016 D021 D022 D023 D024 D025
 D026 D030 D210 G000 G001 G010 G011
 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018
 G019 G100 H1 H100 H101 H102 H103 H142
 H143 J011 J2 J231 K0 L640 L730 L750
 M113 M123 M210 M211 M212 M213 M214
 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M270
 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
 M315 M316 M320 M412 M511 M520 M531
 M540 M782 Q339 Q344 Q346 Q348 R021
 R022 R023 R024 W003 W030 W321 W323
 W324 W333 W336 W339 W420 W530

UNLINKED-RING-INDEX-NUMBERS: ; 71169 ; 00096 ; 00061 ;
 00088 ; 70785 ; 72196 ;
 71760 ; 71792 ; 71796